

10 / 522-174

24 JAN 2005  
PCT/JP 03/09743

31.07.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月 5日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-321886  
[ST. 10/C]: [JP2002-321886]

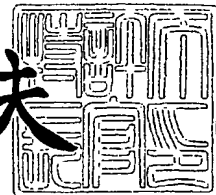
出 願 人  
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所  
ファインセラミックス技術研究組合

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3072790

Best Available Copy

【書類名】 特許願  
【整理番号】 230N02111  
【提出日】 平成14年11月 5日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B01D 53/34  
F01N 3/00  
B01J 35/02  
B01J 38/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ洞 2 2 6 6 番  
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ  
ー内

【氏名】 淡野 正信

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ洞 2 2 6 6 番  
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ  
ー内

【氏名】 藤代 芳伸

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ洞 2 2 6 6 番  
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ  
ー内

【氏名】 黄 海鎮

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ洞 2 2 6 8 番  
地の 1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術  
連携リサーチセンター ファインセラミックス技術研  
究組合シナジーセラミックス研究所内

【氏名】 片山 真吾

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268 番  
地の 1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術  
連携リサーチセンター ファインセラミックス技術研  
究組合シナジーセラミックス研究所内

【氏名】 セルゲイ ブレディヒン

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268 番  
地の 1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術  
連携リサーチセンター ファインセラミックス技術研  
究組合シナジーセラミックス研究所内

【氏名】 平松 拓也

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2268 番  
地の 1 志段味ヒューマンサイエンスパーク先端技術  
連携リサーチセンター ファインセラミックス技術研  
究組合シナジーセラミックス研究所内

【氏名】 塩野 修

【特許出願人】

【持分】 030/100

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【特許出願人】

【持分】 070/100

【識別番号】 595167889

【氏名又は名称】 ファインセラミックス技術研究組合

【代理人】

【識別番号】 100102004

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 政彦

【電話番号】 03-5202-7423

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053327

【納付金額】 14,700円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【その他】

国等以外の全ての者の持分の割合 0 7 0 / 1 0 0

国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 4 年度、  
通商産業省、新エネルギー・産業技術総合開発機構委託  
研究「シナジーセラミックス」、産業活力再生特別措置  
法第 3 0 条の適用を受けるもの）

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化還元反応器による反応方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素イオン伝導体の固体電解質及び少なくとも電子伝導体からなる電極で構成する酸化還元反応器による酸化還元反応方法であって、カソードに還元体 (R) を施して反応式  $A O_x + R \rightarrow R O_y + A O_{x-y}$  にもとづいて酸化物  $A O_x$  と還元体 (R) の酸化還元反応により  $A O_{x-y}$  ( $0 < y \leq x$ ) の還元物を生成させる、もしくはアノードに酸化体 ( $R' O_x$ ) を施して反応式  $A + R' O_x \rightarrow R' O_{x-y} + A O_y$  にもとづいて化合物 A と酸化体 ( $R' O_x$ ) の酸化還元反応により  $A O_y$  の酸化物生成させる、ことを特徴とする反応方法。

【請求項 2】 カソードに、金属もしくは亜酸化物から成る還元体 (R) を施して、(1) 酸化物  $A O_x$  ( $x$  は A の酸化数の  $1/2$ ) を該反応器に導入し、反応式  $A O_x + R \rightarrow R O_y + A O_{x-y}$  にもとづいて酸化物  $A O_x$  と還元体 (R) の酸化還元反応により  $A O_{x-y}$  ( $0 < y \leq x$ ) の還元物を生成させる、(2) 電極に通電して、反応式  $y/2 O_2 + R O_y \rightarrow R + y/2 O_2$  (カソード)、 $y/2 O_2 \rightarrow y/2 O_2 + y/2 O_2$  (アノード) の電気化学反応で、酸化された還元体 ( $R O_y$ ) を還元して還元体 (R) を再生する、ことを特徴とする、請求項 1 記載の反応方法。

【請求項 3】 酸化物  $A O_x$  と還元体 (R) の酸化還元反応により  $A O_{x-y}$  ( $0 < y \leq x$ ) の還元物を生成させた後、又は生成させながら同時に、電極に通電して、還元体 (R) を再生する、請求項 2 記載の反応方法。

【請求項 4】 還元体 (R) が、窒素酸化物還元体であり、反応式  $N O_x + R \rightarrow R O_x + x/2 N_2$  にもとづいて、窒素酸化物還元体と窒素酸化物  $N O_x$  の酸化還元反応により  $N_2$  の還元物を生成して  $N O_x$  を除去する、請求項 3 記載の反応方法。

【請求項 5】 酸化還元反応器が、Ni、Cu、Fe から選ばれる 1 種以上の元素を 50% 以上含む金属あるいは亜酸化物から成る窒素酸化物還元体と、Au、Pt、Ag、Pd、Ni 酸化物、Cu 酸化物、Fe 酸化物 Mn 酸化物から選ばれる 1 種以上の電子伝導体から成る電極と、酸化ジルコニウムから成る酸素イ

オン伝導体の固体電解質を含む、請求項4記載の反応方法。

【請求項6】 窒素酸化物還元体のサイズが10 nm～1 μmであることを特徴とする、請求項4又は5記載の反応方法。

【請求項7】 Ni酸化物、Cu酸化物、Fe酸化物、Mn酸化物から選ばれる1種以上の酸化物系電子伝導体と、酸素イオン伝導体の固体電解質を接触させ、該電子伝導体にカソード電流を流して酸化物系電子伝導体の一部を還元して10 nm～1 μmサイズの窒素酸化物還元体を形成する、請求項4記載の反応方法。

【請求項8】 アノードに、酸化物から成る酸化体 ( $R' O_x$ ) を施して、  
(1) 化合物Aを該反応器に導入し、反応式  $A + R' O_x \rightarrow R' O_{x-y} + A O_y$  にもとづいて、化合物Aと酸化体 ( $R' O_x$ ) の酸化還元反応により  $A O_y$  の酸化物生成させる、(2) 電極に通電して、反応式  $y O^{2-} + R' O_{x-y} \rightarrow R' O_x + y 2 e^-$  (アノード)、 $y 2 e^- + O_2 \rightarrow y 2 O^{2-}$  (カソード)、の電気化学反応で、還元された酸化物  $R' O_{x-y}$  を酸化して酸化体 ( $R' O_x$ ) を再生する、ことを特徴とする、請求項1記載の反応方法。

【請求項9】 化合物Aと酸化体 ( $R' O_x$ ) の酸化還元反応により  $A O_y$  の酸化物を生成させた後、又は生成させながら同時に、電極に通電して、酸化体 ( $R' O_x$ ) を再生する、請求項8記載の反応方法。

【請求項10】 化合物Aが、炭化水素、又は有機塩素化合物である、請求項8又は9記載の反応方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化還元反応器による反応方法に関するものであり、更に詳しくは、酸素イオン伝導体の固体電解質及び少なくとも電子伝導体からなる電極で構成する酸化還元反応器を用いて、例えば、有機物、有機塩素化合物、水素、一酸化炭素、窒素酸化物、アンモニア等を酸化する化学反応方法、あるいは有機物、酸素、水、窒素酸化物等を還元する化学反応方法、に関するものである。本発明は、前記酸化還元反応器を用いて、例えば、燃焼器等の排ガスから窒素酸化物を除

去する方法を提供するものとして有用である。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

化学反応、特に、酸化還元反応には、種々の触媒を使用することが多く、均一系触媒や不均一系触媒が使用されている。均一系触媒に比べて、貴金属やゼオライトなど固体触媒を使用する不均一系触媒では、反応物と触媒との分離が容易であることが利点である。しかしながら、不均一系触媒では、触媒を分離するのは容易であるが、原料と反応物が同一空間内に存在するために、必要な生成物を未反応原料や副生成物などと分離して精製している。このような分離精製の必要がない方法として、反応分離膜を利用した方法が検討されている（非特許文献1参照）。

#### 【0003】

反応分離膜を利用した方法とは、例えば、酸素透過膜を用いてメタンの酸化カップリング反応でエタンを合成する場合（ $3\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ）には、 $\text{CH}_4$  / 触媒 / 酸素透過膜 /  $\text{O}_2$  のように、 $\text{CH}_4$  と  $\text{O}_2$  とを酸素透過膜で分離し、 $\text{CH}_4$  側の透過膜壁に適切な触媒を置いて、この触媒上に酸素透過膜を通して  $\text{O}_2$  を活性化させ、エタンの選択合成を行う。水素透過膜を用いて同じ反応を実施する場合には、 $\text{CH}_4$  / 触媒 / 水素透過膜 /  $\text{O}_2$  のように、やはり  $\text{CH}_4$  と  $\text{O}_2$  の間に水素透過膜を置くが、メタンの脱水素活性を有する触媒を透過膜壁上に付けることが必要となる。反応分離膜に応用される膜は、大別すると透過物質の透過機構によって、多孔質膜、金属膜、イオン伝導体膜、混合導伝体膜などがある。多孔質膜で分子が選択的に透過できるのはゼオライトのようなナノ孔を有するものであるが、ピンホールのない緻密なゼオライト膜の合成が確立されていない。

#### 【0004】

金属膜の中でも反応分離膜として応用されているものは、Pd膜、Pd-Au合金膜である。いずれも水素の反応分離膜（水素透過膜）として応用されている。水素透過膜の駆動力としては膜両面での濃度差（水素分圧差）が利用されている。イオン伝導体膜（電解質膜）の主なものとしては、水素イオン伝導体と酸素

イオン伝導体がある。イオン伝導体膜を反応分離膜として利用する場合、イオンが伝導する駆動力は電場勾配であるために膜の両側に電極を設置し、両極間を電線で電氣的に接続する。イオンが膜中を透過するが、同時に電荷を中和するために、導線（外部回路）を通じて電子の移動が起こる。混合導伝体膜においては、膜中をイオンと電子（又は正孔）がともに伝導可能であるために、電子をおくるための導線と電極が不要となる。しかし、イオンの駆動力は、膜両面での濃度差を利用することになる。

#### 【0005】

特に、イオン伝導体膜を用いた反応分離膜では、電場勾配を駆動力とするために、濃度差に関係なく、反応を進めることができる。但し、電極は必要であり、電極は電子伝導性を有し、酸化や還元反応に不活性で安定な物質が使用される。例えば、Pt、Pdなどの貴金属、炭素、酸化雰囲気においては、LaCoO<sub>3</sub>系、LaFeO<sub>3</sub>系、LaMnO<sub>3</sub>系、LaCrO<sub>3</sub>系などの電子伝導性酸化物等が使用される。水素イオン伝導体膜を利用した反応分離膜の一例として、エチレン中の微量アセチレンの選択的水素化除去がある。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Cu電極/水素イオン伝導体膜/Pt黒電極/H<sub>2</sub>のような反応器を構成して、電極間に電気を印加するとアセチレンが選択的に水素化（還元）して、エチレン中の不純物であるアセチレンがエチレンとなって除去できる。このような反応がおこるのは、アセチレンとCu電極の強い親和性と、水素イオン伝導体膜を通して送られてくる原子状水素の発生に起因する。

#### 【0006】

また、酸素イオン伝導性を有する固体電解質膜を利用した反応分離膜の一例として、排気ガス中の窒素酸化物の還元除去がある。反応器として提案されているものとして、電極に両面を挟まれた固体電解質に電圧を印加することにより、表面酸素を除去すると同時に窒素酸化物を酸素と窒素に分解するシステムが開発されている。ここで、関連する先行技術を提示すると、先行技術文献には、酸化スカンジウムで安定化したジルコニアの両面に白金電極を形成し、電圧を印加することにより、窒素酸化物と酸素に分解することが提案されている（非特許文献2）。また、先行技術文献には、酸化イットリウムで安定化したジルコニアの両面



にパラジウム電極を形成し、電圧を印加することにより、窒素酸化物と炭化水素、酸素の混合ガス中において窒素と酸素に分解することが提案されている（非特許文献3）。このように、イオン伝導体膜に電極を施して電極間に電圧を印加して電場勾配を駆動力する反応分離膜では、反応物や生成物の濃度差に依存せずに反応を進めることができるとともに、イオン伝導体膜を通してくるイオン種は、電極上で活性化されたり、イオン伝導体と電極界面で分子が分解しやすく、酸化還元を容易に行うことができる。

#### 【0007】

##### 【非特許文献1】

化学総説 No. 41 「高次機能触媒の設計」日本化学会編（1999）p. 131

##### 【非特許文献2】

J. Electrochemical Soc.、122、869（1975）

##### 【非特許文献3】

J. Chem. Soc. Faraday Trans.、91、1995（1995）

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、イオン伝導体膜に電極を施して電極間に電圧を印加して電場勾配を駆動力する反応分離膜による反応方法は、酸化還元能は高いが反応の選択性に乏しい。例えば、前記酸素イオン導伝体に電極を施した反応器で窒素酸化物を還元除去する場合、酸素分子が共存すると酸素分子も酸素イオンに分解してしまい、排気ガス浄化の目的である窒素酸化物の還元除去の効率が低下する。また、適切な選択性を有する還元剤や酸化剤によって単純に酸化還元反応する方法も考えられるが、還元剤や酸化剤が消費されてしまうと反応がそれ以上進行しないのでこれらを供給もしくは交換する必要がある。

本発明は、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術における諸問題を解決することが可能な酸化還元反応器における新しい反応方法を確立することを目標として

開発されたものであって、酸化還元反応器を用いて、還元剤や酸化剤の供給や交換を必要とせず、高い選択性で酸化あるいは還元することが可能な新規反応方法を提供することを目的とするものである。

### 【0009】

#### 【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 酸素イオン伝導体の固体電解質及び少なくとも電子伝導体からなる電極で構成する酸化還元反応器による酸化還元反応方法であって、カソードに還元体(R)を施して反応式  $A O_x + R \rightarrow R O_y + A O_{x-y}$  にもとづいて酸化物  $A O_x$  と還元体(R)の酸化還元反応により  $A O_{x-y}$  ( $0 < y \leq x$ ) の還元物を生成させる、もしくはアノードに酸化体( $R' O_x$ )を施して反応式  $A + R' O_x \rightarrow R' O_{x-y} + A O_y$  にもとづいて化合物Aと酸化体( $R' O_x$ )の酸化還元反応により  $A O_y$  の酸化物生成させる、ことを特徴とする反応方法。

(2) カソードに、金属もしくは亜酸化物から成る還元体(R)を施して、(a) 酸化物  $A O_x$  ( $x$ はAの酸化数の $1/2$ )を該反応器に導入し、反応式  $A O_x + R \rightarrow R O_y + A O_{x-y}$  にもとづいて酸化物  $A O_x$  と還元体(R)の酸化還元反応により  $A O_{x-y}$  ( $0 < y \leq x$ ) の還元物を生成させる、(b) 電極に通電して、反応式  $y 2 e^- + R O_y \rightarrow R + y O^{2-}$  (カソード)、 $y O^{2-} \rightarrow y 1/2 O_2 \uparrow + y 2 e^-$  (アノード)の電気化学反応で、酸化された還元体( $R O_y$ )を還元して還元体(R)を再生する、ことを特徴とする、前記(1)記載の反応方法。

(3) 酸化物  $A O_x$  と還元体(R)の酸化還元反応により  $A O_{x-y}$  ( $0 < y \leq x$ ) の還元物を生成させた後、又は生成させながら同時に、電極に通電して、還元体(R)を再生する、前記(2)記載の反応方法。

(4) 還元体(R)が、窒素酸化物還元体であり、反応式  $N O_x + R \rightarrow R O_x + x/2 N_2 \uparrow$  にもとづいて、窒素酸化物還元体と窒素酸化物  $N O_x$  の酸化還元反応により  $N_2$  の還元物を生成して  $N O_x$  を除去する、前記(3)記載の反応方法。

(5) 酸化還元反応器が、Ni、Cu、Feから選ばれる1種以上の元素を50%以上含む金属あるいは亜酸化物から成る窒素酸化物還元体と、Au、Pt、A

g、Pd、Ni 酸化物、Cu 酸化物、Fe 酸化物 Mn 酸化物から選ばれる 1 種以上の電子伝導体から成る電極と、酸化ジルコニウムから成る酸素イオン伝導体の固体電解質を含む、前記 (4) 記載の反応方法。

(6) 窒素酸化物還元体のサイズが  $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$  であることを特徴とする、前記 (4) 又は (5) 記載の反応方法。

(7) Ni 酸化物、Cu 酸化物、Fe 酸化物、Mn 酸化物から選ばれる 1 種以上の酸化物系電子伝導体と、酸素イオン伝導体の固体電解質を接触させ、該電子伝導体にカソード電流を流して酸化物系電子伝導体の一部を還元して  $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$  サイズの窒素酸化物還元体を形成する、前記 (4) 記載の反応方法。

(8) アノードに、酸化物から成る酸化体 ( $R' O_x$ ) を施して、(a) 化合物 A を該反応器に導入し、反応式  $A + R' O_x \rightarrow R' O_{x-y} + A O_y$  にもとづいて、化合物 A と酸化体 ( $R' O_x$ ) の酸化還元反応により  $A O_y$  の酸化物生成させる、(b) 電極に通電して、反応式  $y O^{2-} + R' O_{x-y} \rightarrow R' O_x + y 2 e^-$  (アノード)、 $y 2 e^- + O_2 \rightarrow y 2 O^{2-}$  (カソード)、の電気化学反応で、還元された酸化物  $R' O_{x-y}$  を酸化して酸化体 ( $R' O_x$ ) を再生する、ことを特徴とする、前記 (1) 記載の反応方法。

(9) 化合物 A と酸化体 ( $R' O_x$ ) の酸化還元反応により  $A O_y$  の酸化物を生成させた後、又は生成させながら同時に、電極に通電して、酸化体 ( $R' O_x$ ) を再生する、前記 (8) 記載の反応方法。

(10) 化合物 A が、炭化水素、又は有機塩素化合物である、前記 (8) 又は (9) 記載の反応方法。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明を更に詳細に説明する。

本発明では、酸素イオン伝導体の固体電解質としては、使用温度において  $10^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  以上の導電性を有するものが用いられる。 $10^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  未満では導電率が低すぎて十分な速度で酸化された還元体 (R) あるいは還元された酸化体 ( $R O_x$ ) を電気化学的に還元あるいは酸化することができないし、また、内部抵抗によるエネルギー損失が大きすぎて実用的ではない。このような酸

素イオン伝導体の固体電解質としては、例えば、 $ZrO_2$  系、 $CeO_2$  系、 $Bi_2O_3$  系、 $LaGaO_3$  系酸化物が例示される。 $ZrO_2$  系酸化物では、YやSc等で安定化することもできる。また、 $CeO_2$  系酸化物では、GdやSm等で安定化することもできる。また、複数の酸素イオン導伝体を複合あるいは積層して使用してもよい。特に、安定性の観点から、窒素酸化物除去の目的には、 $ZrO_2$  系酸化物が好ましい。

#### 【0011】

また、本発明では、電子伝導体からなる電極材料として、使用温度において  $10^{-6}\Omega \cdot cm^{-1}$  以上の導電性を有するものが使用される。 $10^{-6}\Omega \cdot cm^{-1}$  未満では導電率が低すぎて十分な速度で酸化された還元体 (R) あるいは還元された酸化体 ( $RO_x$ ) を電気化学的に還元あるいは酸化することができないし、また、内部抵抗によるエネルギー損失が大きすぎて実用的ではない。電子伝導体からなる電極材料としては、例えば、金属、ステンレス、合金、電子伝導性酸化物、グラファイトやガラス状カーボンなどの炭素等が例示される。更に、具体的例としては、白金、パラジウム等の貴金属や、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅、ランタンマンガンナイト、ランタンコバルタイト、ランタンクロマイト等の金属酸化物が用いられる。複数の電子伝導体を複合あるいは積層して使用してもよい。また、酸素イオン導伝体の固体電解質と複合、あるいは酸素イオン伝導性と電子伝導性の混合導伝体としてもよい。更に、電極材料は還元体あるいは酸化体と複合してもよい。特に、安定性の観点から、窒素酸化物除去の目的には、Au、Pt、Ag、Pd、Ni酸化物、Cu酸化物、Fe酸化物、Mn酸化物、あるいはこれらの組み合わせが好ましい。

#### 【0012】

本発明で用いる還元体 (R) とは、金属あるいは亜酸化物から成り、反応目的である酸化物  $AO_x$  ( $x$  は A の酸化数の  $1/2$ ) を還元する能力のあるものであればよく、特に限定されないが、好適には、例えば、MgやCa等のアルカリ土類金属、Ti、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn等の遷移金属、Al、Ga、In、Sn等の金属、あるいはTi (III)、V (IV、III、II)、Cr (III、II)、Mo (IV、III、II)、W (V、IV、III、

II)、Mn (III)、Fe (II)、Cu (I) 等の亜酸化物が例示される。特に、選択反応性の観点から、窒素酸化物除去の目的には、Ni、Cu、Fe から選ばれる1種以上の元素を50%以上含む金属あるいは亜酸化物が好ましい。

#### 【0013】

本発明の酸化還元反応器による反応方法で還元できる酸化物  $AO_x$  ( $x$  は  $A$  の酸化数の  $1/2$ ) は、例えば、酸素を含有する有機物、酸素、水、窒素酸化物等であり、これらを該酸化還元反応器で  $AO_{x-y}$  ( $0 < y \leq x$ ) の還元物に還元することができる。酸化物  $AO_x$  の還元は、反応時間、印加電圧等の反応条件を制御することで、完全に還元した  $A$  ( $y = x$ ) まで、あるいはその途中の部分還元  $AO_{x-y}$  ( $0 < y < x$ ) まで還元することができる。

#### 【0014】

本発明で用いる酸化体 ( $RO_x$ ) とは、酸化物から成り、反応目的である化合物  $A$  を酸化する能力のあるものであればよく、特に限定されないが、好適には、例えば、Ti、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Pd、Pt、Rh、Au、Ir 等の遷移金属酸化物、Al、Ga、In、Sn 等の金属酸化物が例示される。特に、選択反応性の観点から、炭化水素、有機塩素化合物の酸化反応の目的には、Ni、Cu、Ag、Pt から選ばれる1種以上の元素を50%以上含む酸化物が好ましい。

#### 【0015】

本発明の酸化還元反応器による反応方法で酸化できる化合物  $A$  は、例えば、有機物、有機塩素化合物、水素、一酸化炭素、窒素酸化物、アンモニア等であり、これらを該酸化還元反応器で  $AO_y$  の酸化物に酸化することができる。特に、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の炭化水素からアルコールやカルボン酸への部分酸化、及びダイオキシン等の有機塩素化合物を酸化分解することができる。化合物  $A$  の酸化は、反応時間、印加電圧等の反応条件を制御することで、完全に酸化した  $AO_y$  ( $y = x$ ) まで、あるいはその途中の部分酸化  $AO_{x-y}$  ( $0 < y < x$ ) まで酸化することができる。

#### 【0016】

本発明で用いる酸化還元反応器は、還元反応器として使用する場合には、例え

ば、還元体 (R) / 電極 / 酸素イオン伝導体 / 電極のような配列にし、また、酸化反応容器として使用する場合は、電極 / 酸素イオン伝導体 / 電極 / 酸化体 ( $RO_x$ ) のように配列する。また、還元体 (R) と電極、電極と酸化体 ( $RO_x$ ) は、それぞれ両者の混合相でもよい。特に、窒素酸化物除去の目的には、窒素酸化物還元体のサイズが  $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲が好ましい。 $10\text{ nm}$  未満では活性が高く成りすぎて、他の酸化物も還元したりして窒素酸化物を選択的に還元することが難しい。 $1\text{ }\mu\text{ m}$  を越えると、窒素酸化物還元体の有効表面積が小さくなり、効率よく還元することが難しい。また、還元体 (R) を含む層、あるいは酸化体 ( $RO_x$ ) を含む層は、酸化還元反応を効率よく進めるために細孔を有する多孔体であってもよい。

#### 【0017】

本発明で用いる窒素酸化物還元体は、Ni 酸化物、Cu 酸化物、Fe 酸化物、Mn 酸化物から選ばれる 1 種以上の酸化物系電子伝導体と、酸素イオン伝導体の固体電解質を接触させ、該電子伝導体にカソード電流を流して酸化物系電子伝導体の一部を還元することにより、酸化還元反応器に組み上げた状態で製造することができる。本発明で用いる酸化還元反応器では、酸化物  $AO_x$  を還元させるために還元体 R が酸化した  $RO_y$  を元の還元体 R に再生するために、電極に通電して電気化学的に  $RO_y$  を R に還元することができ、あるいは化合物 A を酸化させるために酸化体  $R'O_x$  が還元した  $R'O_{x-y}$  を元の酸化体  $R'O_x$  に再生するために、電極に通電して電気化学的に  $R'O_{x-y}$  を  $R'O_x$  に酸化することができる。電極間の通電による還元体 R あるいは酸化体  $R'O_x$  への再生は、酸化還元反応中でも行うことができ、又は、一定の間隔をもって通電再生することもできる。

#### 【0018】

本発明の酸化還元反応器による反応方法では、作動温度は、酸素イオン伝導体である固体電解質の導電性が十分得られる  $300^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  が好ましいが、酸化還元反応は、室温等の低温で行って、還元体 R あるいは酸化体  $R'O_x$  を電気化学的に再生するときのみ前記温度に加熱して再生することもできる。本発明では、使用する還元体 (R) あるいは酸化体 ( $RO_x$ ) は、酸化還元反応器で行

われる反応によって、それらの酸化あるいは還元電位に合わせた材料を任意に選べるので、所望の反応に好適な条件で、選択性の高い反応を行うことができる。

#### 【0019】

##### 【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

##### 実施例 1

酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径 20 mm、厚さ 0.5 mm の円板状とした。電極層は、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で 40 : 60 とした複合体とした。還元体層は、鉄、白金、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で 30 : 30 : 40 とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で 60 : 40 とし、複合体として作製した。

#### 【0020】

このように作製した酸化還元反応器で、10% CO<sub>2</sub> 共存下で H<sub>2</sub>O の還元による H<sub>2</sub> 合成を行った。400 ~ 800 °C の温度条件で、電極間に通電することにより、CO<sub>2</sub> 存在下にもかかわらず、H<sub>2</sub>O を選択的に還元して H<sub>2</sub> を 90 % の転換率で製造することができた。また、電極に通電して還元体を再生した後、通電を止めて、同 H<sub>2</sub>O を選択的に還元して H<sub>2</sub> を 50 - 80 % の転換率で製造し、転換率が 50 % 以下になった時に電極間に通電して還元体を再生した。再生後、通電を止めて、上記と同様に反応を行ったところ、50 - 80 % の転換率で H<sub>2</sub> を再度製造することができた。

#### 【0021】

##### 実施例 2

酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径 20 mm、厚さ 0.5 mm の円板状とした。電極層は、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で 40 :

60とした複合体とした。窒素酸化物還元体層は、酸化ニッケルと酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で40:60とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で60:40として複合体として作製した。500℃にして電極間に通電することにより、窒素酸化物還元体層の酸化ニッケルを一部100nmサイズの金属ニッケル粒子に還元して最終的な窒素酸化物還元体層を形成した。

#### 【0022】

このように作製した酸化還元反応器で、5%O<sub>2</sub> 共存下で窒素酸化物であるNO1000ppmの還元除去を行った。400~700℃の温度条件で、電極間に通電することにより、O<sub>2</sub> 存在下にもかかわらず、70%の転換率でNOを選択的に還元した。また、電極に通電して還元体を再生した後、通電を止めて、同NOを50~80%の転換率で選択的に還元し、転換率が50%以下になった時に電極間に通電して還元体を再生した。再生後、通電を止めて、上記と同様に反応を行ったところ、50~80%の転換率でNOを再度還元することができた。

#### 【0023】

##### 実施例3

酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径20mm、厚さ0.5mmの円板状とした。電極層は、ランタンマンガンナイトと酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で50:50とした複合体とした。窒素酸化物還元体層は、酸化ニッケルと酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で40:60とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、La-Sr-Ca-Fe-Oで作製した。500℃にして電極間に通電することにより、窒素酸化物還元体層の酸化ニッケルを一部50nmサイズの金属ニッケル粒子に還元して最終的な窒素酸化物還元体層を形成した。

#### 【0024】

このように作製した酸化還元反応器で、10%O<sub>2</sub> 共存下で窒素酸化物である



NO 1000 ppm の還元除去を行った。400～700℃の温度条件で、電極間に通電することにより、O<sub>2</sub> 存在下にもかかわらず、65%の転換率でNOを選択的に還元した。また、電極に通電して還元体を再生した後、通電を止めて、同NOを50～80%の転換率で選択的に還元し、転換率が50%以下になった時に電極間に通電して還元体を再生した。再生後、通電を止めて、上記と同様に反応を行ったところ、50～80%の転換率でNOを再度還元することができた。

#### 【0025】

##### 実施例 4

酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを用い、その形状は、直径20mm、厚さ0.5mmの円板状とした。電極層は、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で40:60とした複合体とした。酸化層は、酸化銀、白金、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で30:30:40とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で60:40とし、複合体として作製した。

#### 【0026】

このように作製した酸化還元反応器で、5%CO共存下でCH<sub>4</sub>の部分酸化によるCH<sub>3</sub>OH合成を行った。400～600℃の温度条件で、電極間に通電することにより、CO存在下にもかかわらず、CH<sub>4</sub>を選択的に酸化してCH<sub>3</sub>OHが転換率95%で製造できた。また、電極に通電して酸化体を再生した後、通電を止めて、同CH<sub>4</sub>を選択的に酸化してCH<sub>3</sub>OHを60～80%の転換率で製造し、転換率が60%以下になった時に電極間に通電して酸化体を再生した。再生後、通電を止めて、上記と同様に反応を行ったところ、60～80%の転換率でCH<sub>3</sub>OHを再度製造することができた。

#### 【0027】

##### 実施例 5

酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、酸化イットリウムで安定化した

ジルコニアを用い、その形状は、直径 20 mm、厚さ 0.5 mm の円板状とした。電極層は、白金と酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で 40 : 60 とした複合体とした。酸化層は、酸化銅、白金、酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で 40 : 30 : 30 とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、ランタンマンガナイトと酸化イットリウムで安定化したジルコニアを体積比で 60 : 40 とし、複合体として作製した。

#### 【0028】

このように作製した酸化還元反応器で、10% CO 共存下でダイオキシンの酸化分解を行った。400~600℃の温度条件で、電極間に通電することにより、CO 存在下にもかかわらず、80%の転換率で選択的にダイオキシンを酸化分解できた。また、電極に通電して酸化体を再生した後、通電を止めて、同ダイオキシンを 40~70%の転換率で選択的に酸化分解し、転換率が 40%以下になった時に電極間に通電して酸化体を再生した。再生後、通電を止めて、上記と同様に反応を行ったところ、40~70%の転換率でダイオキシンを再度酸化分解することができた。

#### 【0029】

##### 実施例 6

酸素イオン伝導性を有する固体電解質として、Smで安定化したCeO<sub>2</sub>系酸化物を用い、その形状は、直径 20 mm、厚さ 0.5 mm の円板状とした。電極層は、ランタンマンガナイトとSmで安定化したCeO<sub>2</sub>系酸化物を体積比で 50 : 50 とした複合体とした。酸化層は、酸化銀、酸化タングステン、Smで安定化したCeO<sub>2</sub>系酸化物を体積比で 20 : 20 : 30 : 30 とした複合体を前記電極層の上部層として作製した。対極となる電極層は、固体電解質板の反対面に同一面積となるように、ランタンマンガナイトとSmで安定化したCeO<sub>2</sub>系酸化物を体積比で 60 : 40 とし、複合体として作製した。

#### 【0030】

このように作製した酸化還元反応器で、5% CH<sub>4</sub> 共存下でCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OHの部分酸化によるCH<sub>3</sub>COOHの合成を行った。400~600℃の温度条件

で、電極間に通電することにより、 $\text{CH}_4$  存在下にもかかわらず、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  を選択的に部分酸化して  $\text{CH}_3\text{COOH}$  が転換率 70% で製造できた。また、電極に通電して酸化体を再生した後、通電を止めて、同  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  を選択的に部分酸化して  $\text{CH}_3\text{COOH}$  を 50-70% の転換率で製造し、転換率が 50% 以下になった時に電極間に通電して酸化体を再生した。再生後、通電を止めて、上記と同様に反応を行ったところ、50-70% の転換率で  $\text{CH}_3\text{COOH}$  を再度製造することができた。

### 【0031】

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、酸化還元反応による反応方法に係るものであり、本発明により、以下に記載されるような効果が奏される。

(1) 酸化還元反応器を用いて、還元剤や酸化剤の供給や交換を必要とせず、高い選択性で酸化あるいは還元する反応方法を提供することができる。

(2) 本発明の酸化還元反応器を用いた反応方法は、還元体あるいは酸化体を種々の酸化・還元能を有する物質の中から反応に合わせて選べるために、例えば、有機物、有機塩素化合物、水素、一酸化炭素、窒素酸化物、アンモニア、窒素酸化物等の所望の物質を高い選択性で酸化あるいは還元できる。

(3) 本発明は、例えば、水素やメタノール、酢酸等有用物質の合成、不純物の除去、ダイオキシンや排気ガス中窒素酸化物等の有害物の除去等に使用できる。

(4) 本発明の方法は、還元体もしくは酸化体を通電して再生できるので、それらの交換の必要がなく、メンテナンス負荷の軽い反応方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化還元反応器を用いて、還元剤や酸化剤の供給や交換を必要とせず、高い選択性で酸化あるいは還元する反応方法を提供する。

【解決手段】 酸素イオン伝導体の固体電解質及び少なくとも電子伝導体からなる電極で構成する酸化還元反応器による酸化還元反応方法であって、カソードに還元体 (R) を施して反応式  $AO_x + R \rightarrow RO_y + AO_{x-y}$  にもとづいて酸化物  $AO_x$  と還元体 (R) の酸化還元反応により  $AO_{x-y}$  ( $0 < y \leq x$ ) の還元物を生成させる、もしくはアノードに酸化体 ( $R'O_x$ ) を施して反応式  $A + R'O_x \rightarrow R'O_{x-y} + AO_y$  にもとづいて化合物 A と酸化体 ( $R'O_x$ ) の酸化還元反応により  $AO_y$  の酸化物生成させることを特徴とする反応方法。

【選択図】 なし

特願 2002-321886

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所

特願 2002-321886

出願人履歴情報

識別番号

[595167889]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1995年11月 2日

新規登録

住 所  
氏 名

東京都港区虎ノ門3丁目7番10号  
ファインセラミックス技術研究組合

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**